

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 13 日 (13.10.2005)

PCT

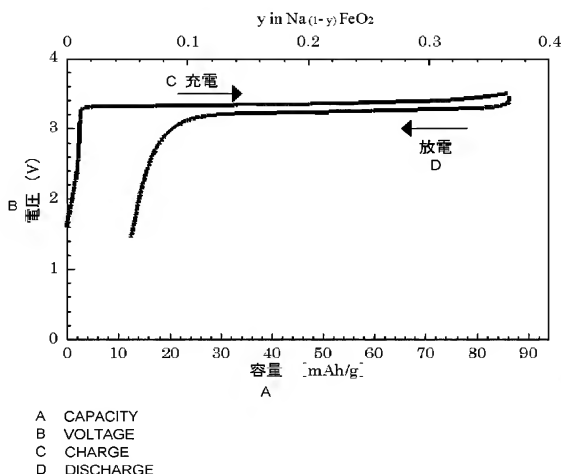
(10) 国際公開番号
WO 2005/096415 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/58, 4/02, 10/40 LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006117 (71) 出願人 および
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 30 日 (30.03.2005) (72) 発明者: 山木 準一 (YAMAKI, Jun-ichi) [JP/JP]; 〒8160811 福岡県春日市春日公園 4-1-2-103 Fukuoka (JP). 岡田 重人 (OKADA, Shigeto) [JP/JP]; 〒8140001 福岡県福岡市早良区百道浜 1-2-6-1311 Fukuoka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-104338 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木薮 敏康 (KIYABU, Toshiyasu) [JP/JP]; 〒8528131 長崎県長崎市文教町 3-57-2-712 Nagasaki (JP). 中根 堅次 (NAKANE, Kenji) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園 2-13-1-4-103 Ibaraki (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活物質



(57) Abstract: A positive electrode active material for a non-aqueous electrode secondary cell which comprises a composite oxide containing iron and sodium as main components, having a hexagonal crystal structure, and exhibiting a value obtained by dividing the intensity of a peak corresponding to an interplanar spacing of 2.20 Å by the intensity of a peak corresponding to an interplanar spacing of 5.36 Å of 2 or less in the X-ray diffraction analysis of said composite oxide; and a method for preparing the positive electrode active material wherein the above composite oxide is prepared by heating a metal compound mixture mainly containing a sodium compound and an iron compound in the temperature range of 400 to 900°C, which comprises heating the metal compound mixture in an inert atmosphere in the temperature range of less than 100°C on the way of the rise in the temperature. The use of the above active material allows the manufacture of a cell which is free from the rapid reduction of the discharge voltage with the progress of discharge.

(57) 要約: 主に鉄とナトリウムとを含有する複合酸化物であって、六方晶の結晶構造を有し、かつ該複合酸化物のX線回折分析において、面間隔2.20 Åのピークの強度を面間隔5.36 Åのピークの強度で除した値が2以下である複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質を提供する。この活物質は、主にナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する金属化合物混合物を、400°C以上900°C以下の温度範囲で加熱するに

[続葉有]

WO 2005/096415 A1



(74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

非水電解質二次電池用正極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用の正極活物質に関する。

背景技術

[0002] ポータブル電子機器用の二次電池として、非水電解質リチウム二次電池が実用化されており、広く用いられている。しかし、その正極活物質としては、資源としての埋蔵量が少なく高価なCoの化合物である LiCoO_2 が用いられており、資源として豊富な元素を主に含有する化合物からなる非水電解質二次電池用正極活物質が求められている。

[0003] そこで、資源として豊富な元素である鉄とナトリウムとの複合酸化物である NaFeO_2 が非水電解質二次電池用の正極活物質として提案され、このものは、 Na_2O と Fe_3O_4 を混合して空気中において600～700℃で焼成することにより得られることも知られている(例えば、非特許文献1参照。)。

[0004] 非特許文献1: マテリアル・リサーチ・ブレイクイン (Materials Research Bulletin)、(米国)、ペルガモン プレス (Pergamon Press)、1994年、Vol. 29、No. 6、p. 659－666

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の NaFeO_2 からなる正極活物質を用いてなる非水電解質二次電池は、放電電圧が放電とともに急速に低下するという問題点があった(例えば、非特許文献1参照。)。

[0006] そこで本発明の目的は、放電電圧が放電とともに急速に低下することのない非水電解質二次電池を与え、主に鉄とナトリウムとの複合酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、主に鉄とナトリウムとを含有する複合酸化物からなる正極活物質に

ついて鋭意検討した結果、六方晶の結晶構造を有し、X線回折分析において特定の二つの回折ピークの強度比が一定の範囲である前記複合酸化物を正極活物質として用いることにより、放電電圧が放電とともに急速に低下することのない非水電解質二次電池が得られることを見出した。さらに、本発明者らは、そのような正極活物質が、主にナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する金属化合物混合物を加熱するにあたり、温度上昇中一定温度未満までにおいて特定の雰囲気中で加熱することにより得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0008] すなわち本発明は、主に鉄とナトリウムとを含有する複合酸化物であって、六方晶の結晶構造を有し、かつ該複合酸化物のX線回折分析において、面間隔2. 20 Åのピークの強度を面間隔5. 36 Åのピークの強度で除した値が2以下である複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質を提供する。また本発明は、ナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する金属化合物混合物を、400℃以上900℃以下の温度範囲で加熱して、主にナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する複合酸化物を製造する方法であって、温度上昇中の100℃未満の温度範囲においては雰囲気能不活性雰囲気として加熱する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法を提供する。さらに本発明は、前記記載の非水電解質二次電池用正極活物質を用いて製造される非水電解質ナトリウム二次電池を提供する。

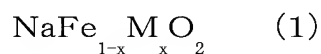
発明の効果

- [0009] 本発明の正極活物質を用いれば、放電電圧が放電とともに急速に低下することがなく、さらに放電平坦部の放電電圧が3V以上と高く、二次電池としての特性が優れた非水電解質二次電池を製造することができ、そして、本発明の製造方法によれば、本発明の正極活物質を製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、主にナトリウムと鉄とを含有する複合酸化物を含む。

この複合酸化物としては、具体的には、式(1)



(ただし、Mは1種以上の3価金属である。)で示される化合物が挙げられる。

[0011] ここで、Mとしては、Al、Ga、In、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Y、Nb、Mo、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。これらのうち、放電電圧が高くなる傾向があるので、Al、Ga、V、Mn、Co、Ni、YおよびLaからなる群より選ばれる1種以上が好ましく、資源的に埋蔵量が豊富であるAl、MnおよびNiからなる群より選ばれる1種以上が特に好ましい。上記式におけるNa、Fe及びMの組成比は、原料におけるそれぞれの混合比を意味する(最終生成物の組成は合成温度における各元素源の蒸気圧の関係で必ずしもこの仕込み比通りにならず、特に高温長時間焼成ではNaが揮発し、Na欠損が生じる場合もあるが、最終生成物が六方晶 α -NaFeO₂ 型構造を保っている限り、Naの欠損は正極特性の発現に特段、支障はない。)。xの値は六方晶の結晶構造が維持される $0 \leq x < 0.5$ の範囲で選ぶことができるが、放電容量が大きくなる傾向があるので、 $0 \leq x \leq 0.1$ の範囲が好ましく、Mが含まれていない $x=0$ の場合が特に好ましい。なお、Feの係数の $1-x$ が0.5より大きいので、式(1)で示される化合物は、主に鉄とナトリウムとを含有する複合酸化物である。

[0012] そして、本発明において、この複合酸化物は、六方晶の結晶構造を有し、かつ該複合酸化物のX線回折分析において、面間隔2.20 Åのピークの強度を面間隔5.36 Åのピークの強度で除した値、すなわちピークの高さの比が2以下である。従来の複合酸化物NaFeO₂は、面間隔2.20 Åのピークの強度を面間隔5.36 Åのピークの強度で除した値は2より大きく、例えば、非特許文献1に記載されたNaFeO₂は、非特許文献1のX線回折チャートから読み取れるように、面間隔2.20 Åのピークの強度を面間隔5.36 Åのピークの強度で除した値は2.3であった。

[0013] これらの面間隔2.20 Åと面間隔5.36 Åの回折ピークは、それぞれ α -NaFeO₂ 型構造の(104)面および(003)面からの回折ピークに相当する。そして、この結晶格子の面間隔には、複合酸化物に含まれるNaとFe以外の金属元素により、および製造方法等により、若干の変動があり、2.20 Åのピークは ± 0.02 Åの幅で変動があるので、具体的には面間隔は 2.20 ± 0.02 Åであり、面間隔5.36 Åのピークは ± 0.04 Åの幅で変動があるので、面間隔は 5.36 ± 0.04 Åである。従って、本明

細書において、面間隔 2.20 \AA のピークとは、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造の(104)面の回折ピークに相当する面間隔 $2.20\pm0.02\text{ \AA}$ のピーク、面間隔 5.36 \AA のピークとは同じく $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造の(003)面の回折ピークに相当する面間隔 $5.36\pm0.04\text{ \AA}$ のピークを意味する。この、面間隔 2.20 \AA のピークの強度を面間隔 5.36 \AA のピークの強度で除した値 r が2以下となる場合に、理由は明らかではないが、この主に鉄とナトリウムとを含有する複合酸化物は、放電電圧が放電とともに急速に低下することのない非水電解質二次電池を与える非水電解質二次電池用正極活物質となる。 r は1.7以下が好ましく1.5以下がさらに好ましい。

[0014] 次に、本発明の正極活物質の製造方法について説明する。

本発明の正極活物質は、主にナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する金属化合物混合物を、 400°C 以上 900°C 以下の温度範囲で加熱するにあたり、温度上昇中の 100°C 未満の温度範囲においては雰囲気を不活性雰囲気として加熱することにより製造することができる。

[0015] ナトリウム化合物、鉄化合物及び式(1)のMの化合物としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ハロゲン化物等を用いることができ、ナトリウム化合物としては Na_2O_2 が特に好ましく、鉄化合物としては Fe_3O_4 が特に好ましい。

[0016] 主にナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する金属化合物混合物は、各金属化合物を所定のモル比となるように秤量し、乾式または湿式混合により混合して得ることができる。乾式混合が簡便であり好ましく、工業的に通常用いられる乳鉢、回転攪拌機、V型混合機、W型混合機、リボン混合機、ドラムミキサー、ボールミル等の装置により混合を行うことができる。

[0017] 得られた金属化合物混合物を加熱することにより、本発明の正極活物質を得ることができるが、この加熱において、温度上昇中の 100°C 未満の温度では不活性雰囲気中で加熱する。不活性雰囲気としては、具体的には、アルゴン、ヘリウム、ネオン、窒素、二酸化炭素等から選択される1種または2種以上が使用され、アルゴン、窒素またはそれらの混合物が好ましい。混合比は特に限定されず、適宜、設定される。この不活性雰囲気中には、それぞれ1体積%程度までの酸素や水素は含有されてもよい。

。水蒸気が多く混入すると、得られる正極活物質が、放電電圧が放電とともに急速に低下することのない非水電解質二次電池を与える正極活物質とはならないことがあり、本発明の製造方法における不活性雰囲気露点の露点は0℃以下が好ましい。なお、加熱温度に達した後、温度降下中の100℃未満においては、不活性雰囲気を用いなくてもよい。なお、各金属化合物の秤取、混合の際にも不活性雰囲気を用いることが好ましい。

[0018] 100℃以上の温度においては、雰囲気は特に限定されず、上記不活性雰囲気；酸素を1体積%以上含有した不活性雰囲気；酸素等の酸化性雰囲気；水素および／または一酸化炭素を含有した不活性雰囲気；水素、一酸化炭素等の還元雰囲気のいずれでもよく、また、ハロゲンが含有されてもよい。好ましくは酸化性雰囲気であり、空気および酸素がより好ましい。

[0019] 加熱温度は400℃以上900℃以下の温度範囲が好ましく、より好ましくは600℃以上760℃以下の温度範囲であり、その温度範囲における保持時間は、通常は2時間から30時間である。なお、混合物は、加熱の前にペレット状に圧縮成形してもよい。また、加熱温度に達するまでの温度上昇速度は、特に限定されるものではないが、好ましくは、600℃／時間以下である。また加熱後、室温に達するまでの温度降下速度は特に限定されるものではないが、好ましくは、600℃／時間以下である。また、炉冷などして温度降下速度を小さくすることによって、層構造が発達し、放電容量が大きくなることもある。

[0020] 加熱に用いる炉は、雰囲気置換が可能であることが必要である。真空置換（炉内の雰囲気を真空ポンプを用いて排気した後、所定のガスを炉内に入れる操作のこと。）ができるものが好ましいが、例えば管状炉のように、雰囲気ガスを効率的に流通させられる形式のものであってもよい。

[0021] また、加熱することにより得られる正極活物質を、振動ミル、ジェットミル、乾式ボールミル等の工業的に通常行われる公知の方法によって、所定の粒度に調整することができる。

[0022] 次に、本発明の正極活物質を有してなる非水電解質ナトリウム二次電池について説明する。

- [0023] ここで、従来の NaFeO_2 からなる正極活物質を正極に用い、ナトリウムイオンを主な電荷担体とした非水電解質二次電池は、二次電池としての特性が十分ではないことが知られている。そのため、従来の NaFeO_2 からなる正極活物質を正極に用いた非水電解質二次電池としては、過塩素酸リチウムを含有する非水電解質及び金属リチウムからなる負極を用いた、電荷担体がナトリウムイオンではなく主にリチウムイオンである非水電解質二次電池が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。しかし、本発明者が見出した本発明の正極活物質を用いて非水電解質ナトリウム二次電池を製造すると、驚くべきことに、その非水電解質ナトリウム二次電池は、放電電圧が放電とともに急速に低下することがなく、放電平坦部の放電電圧が3V以上と高く、高い特性を示す非水電解質二次電池が得られる。
- [0024] まず、本発明の正極活物質を含む本発明の非水電解質ナトリウム二次電池の正極は、本発明の正極活物質の他に、さらに導電材としての炭素質材料、バインダーなどを含む正極合剤を正極集電体に担持させて製造することができる。該炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどが挙げられる。導電材はそれぞれ単独で用いてもよいし、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いてもよい。
- [0025] ここで、バインダーとしては通常は熱可塑性樹脂が用いられ、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVDFということがある。）、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEということがある。）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などが挙げられる。これらをそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。正極活物質、炭素質材料、バインダーの使用量は目的に応じて適宜、設定される。
- [0026] また、正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどを用いることができるが、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でAlが好ましい。正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し、正極集電体上に塗布し乾燥した後プレスするなどして固着する方法が挙げられる。また、必要に応じ、本発明の非水二次電池用活物質以外の活物質を正極に混合してもよ

い。

- [0027] 次に、本発明の非水電解質ナトリウム二次電池の負極としては、例えばナトリウム金属、ナトリウム合金またはナトリウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料などを用いることができる。ナトリウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料としては、炭素質材料、正極よりも低い電位でナトリウムイオンのドーブ・脱ドーブが行える酸化物、硫化物等のカルコゲン化合物、ホウ酸塩等が挙げられる。
- [0028] 必要に応じてバインダーとして熱可塑性樹脂を負極材料に加えることができる。熱可塑性樹脂としては、PVDF、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。その使用量は目的に応じて適宜、設定される。
- [0029] また、負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどを用いることができるが、特にナトリウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工しやすいという点でCuが好ましい。該負極集電体に負極活物質を含む合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し、負極集電体上に塗布し、乾燥した後プレスするなどして固着させる方法が挙げられる。
- [0030] 次に、本発明の非水電解質ナトリウム二次電池で用いるセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン、芳香族アラミドなどの材質からなり多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。該セパレータの厚みは、通常は10～200 μ m程度である。
- [0031] 次に、本発明の非水電解質ナトリウム二次電池で用いる非水電解質に用いる溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類;1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類;ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類;アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類;N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類;3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類;スルホラン、

ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンサルトン、エチレンサルファイト、プロピレンサルファイト、ジメチルサルファイト、ジエチルサルファイトなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にさらにフッ素置換基を導入したものを用いることができるが、通常はこれらのうちの二種以上を混合して用いる。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。これらの混合比は特に設定されず、目的に応じて適宜、設定される。

- [0032] ここで、環状カーボネートと非環状カーボネートの混合溶媒としては、動作温度範囲が広く、負荷特性に優れるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。

溶質としては、 NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などから選択される1種または2種以上が使用される。溶媒及び溶質の混合比は特に限定されず、目的に応じて適宜、設定される。

- [0033] なお、非水電解質として固体電解質を用いてもよく、固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などからなる電解質を用いることができる。また、高分子に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものであることもできる。また、無機化合物からなる電解質を用いると、安全性を高めることができることがある。

- [0034] 次に、本発明の非水二次電池の形状は特に限定されず、ペーパー型、コイン型、円筒型、角型などのいずれであってもよい。

また、外装として負極または正極端子を兼ねる金属製ハードケースを用いずに、アルミニウムを含む積層シート等からなる袋状パッケージを用いてもよい。

- [0035] このようにして、本発明の正極活物質を用いて製造された非水電解質ナトリウム二次電池は、従来の特性の良くない非水電解質ナトリウム二次電池とは異なり、放電電圧が放電とともに急速に低下することのない非水電解質二次電池となる。

- [0036] また、本発明の正極活物質を用いて製造された非水電解質ナトリウム二次電池は、放電平坦部の放電電圧も高い。放電平坦部は、放電曲線において、放電開始後に

放電初期の電圧低下を過ぎ、電圧が放電の進行とともに大きくは変化しない部分である。ここで、放電平坦部の放電電圧は、正極の面積を基準として $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下の電流密度で放電した際の電圧（電流密度が大き過ぎると低く測定されることがある。）であり、例えば、次のような条件で測定することができる。

電解液：プロピレンカーボネート（以下、PCということがある。）に NaClO_4 を1モル／リットルとなるように溶かしたもの（以下、 $1\text{M NaClO}_4/\text{PC}$ と表すことがある。）

負極：金属ナトリウム

放電電流密度： $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$

この放電平坦部の放電電圧が、本発明の正極活物質を用いて製造された非水電解質ナトリウム二次電池においては、 3.0V 以上となる。

[0037] さらに、本発明の正極活物質を用いて製造された非水電解質ナトリウム二次電池は、高い放電容量と優れたサイクル特性（充放電を繰り返しても放電電圧の低下が少ないこと。）を示す。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、特に断らない限り、充放電試験用の電極と試験電池の作製、粉末X線回折測定は下記の方法により実施した。

[0039] (1) 充放電試験用の試験電池の作製

正極活物質と導電材のアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製、50%プレス品）、バインダーのPTFE（ダイキン工業株式会社製、Polyflon TFE F-201L（商品名））を、活物質：導電材：バインダー＝70：25：5（重量比）の組成となるように秤量し、まず活物質と導電材をメノウ乳鉢で十分に混合した後、バインダーを加えて引き続き均一になるように混合したものを均一な厚みの正方形になるように成形し、直径 1.5cm のコルクボーラーでくり抜いて円形ペレットとした。該ペレットを正極集電体となるチタンエクスパンドメタルに乗せ、メノウ乳棒で軽く押さえた後、ハンドプレスにて十分に圧着し、正極ペレットを得た。

[0040] HSセル（宝泉株式会社製）の下側パーツの窪みに、チタンメッシュを下に向けて正極ペレットを置き、電解液として $1\text{M NaClO}_4/\text{PC}$ （富山薬品工業株式会社製、導

電率 $5.42\text{mS}/\text{cm}$ ）、2枚のポリプロピレン多孔質膜（セルガード株式会社製、セルガード3501（商品名））の間にガラスフィルター（東洋濾紙株式会社製、GA-100（商品名））をはさんだものをセパレータとし、また金属ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）を負極とし、それらを組み合わせて試験電池を作製した。なお、試験電池の組み立てはアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

[0041] (2) 粉末X線回折測定

測定は、株式会社リガク製RINT2100HLR/PC型を使用し、以下の条件で行った。

X線 : $\text{CuK}\alpha$

電圧－電流 : $50\text{kV}-300\text{mA}$

測定角度範囲: $2\theta = 10\sim 80^\circ$

ステップ : 0.01°

スキャンスピード: $2^\circ/\text{分}$

[0042] 実施例1

(1) 正極活物質の合成

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、 Na_2O_2 （Fluka Chemie AG製）と Fe_3O_4 （Aldrich Chemical Company, Inc. 製）をNaとFeが NaFeO_2 の化学量論比となるように秤取した後、メノウ乳鉢でよく混合した。得られた混合物をアルミナ製ルツボにいれ、あらかじめ真空ポンプで雰囲気を排気した後にアルゴンを導入して置換したグローブボックスに連結された電気炉に入れて、炉内の雰囲気をアルゴンにして昇温を開始した。100℃に達する直前に電気炉内を空气中に開放し、その後は空気雰囲気で加熱を行い、650℃で12時間保持し、次にルツボを室温空气中に取り出し急冷することで、非水電解質ナトリウム二次電池用正極活物質E1を得た。E1の粉末X線回折測定結果を図1に示した。E1は六方晶の結晶構造を有しており、面間隔 2.20\AA のピーク強度を面間隔 5.36\AA のピーク強度で除した値は1.5であった。

[0043] (2) ナトリウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

E1を用いて試験電池を作製し、以下の条件で定電流充放電試験を実施した。

電流密度: $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$

走査電位範囲:1.5V–3.5V

得られた充放電曲線を図2に示した。約0.36Naの充電後、約0.3Naの放電に対応する、3.3V(vs. Na/Na⁺)の放電平坦部が確認された。

[0044] 実施例2

(1) 正極活物質の合成

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、Na₂O₂ (Fluka Chemie AG製)とFe₃O₄ (Aldrich Chemical Company, Inc. 製)をNaとFeがNaFeO₂の化学量論比となるように秤取した後、メノウ乳鉢でよく混合した。得られた混合物をアルミナ製ルツボにいれ、あらかじめ真空ポンプで雰囲気を排気した後にアルゴンを導入して置換したグローブボックスに連結された電気炉に入れて、炉内の雰囲気をアルゴンにして昇温を開始した。100℃に達する直前に電気炉内を空気中に開放し、その後は空気雰囲気で加熱を行い、650℃で12時間保持後、室温まで温度降下速度30℃/時間で炉冷して降温し、電気炉から取り出すことで、非水電解質ナトリウム二次電池用正極活物質E2を得た。E2は六方晶の結晶構造を有しており、面間隔2.20 Åのピーク強度を面間隔5.36 Åのピーク強度で除した値は1.3であった。

[0045] (2) ナトリウム二次電池の正極活物質とした場合の充放電性能評価

E2を用いて試験電池を作製し、以下の条件で定電流充放電試験を実施した。

電流密度:0.2mA/cm²

走査電位範囲:1.5V–3.6V

電流密度が0.2mA/cm²と大きいにもかかわらず、0.44Naの充電後、約0.34Naの放電に対応する、3.2V(vs. Na/Na⁺)の放電平坦部が確認された。

なお、正極活物質の合成後の組成比の定量はICP-発光分析、原子吸光などの一般の方法により行われ、実施例2の正極活物質E2の組成比Na/Fe(充電前)は0.82(原子吸光分析)であった。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の正極活物質を用いれば、放電電圧が放電とともに急速に低下することがなく、さらに放電平坦部の放電電圧が3V以上と高く、二次電池としての特性が優れた非水電解質二次電池を製造することができ、そして、本発明の製造方法によれば、

本発明の正極活物質を製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

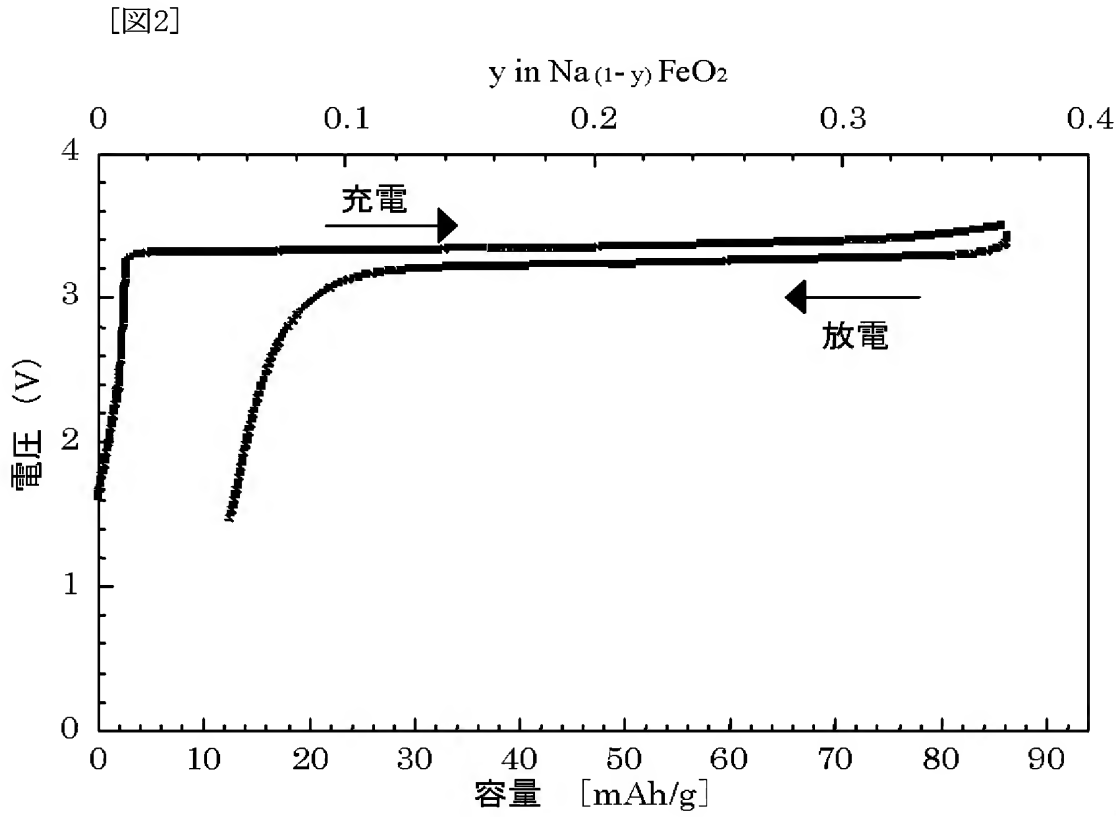
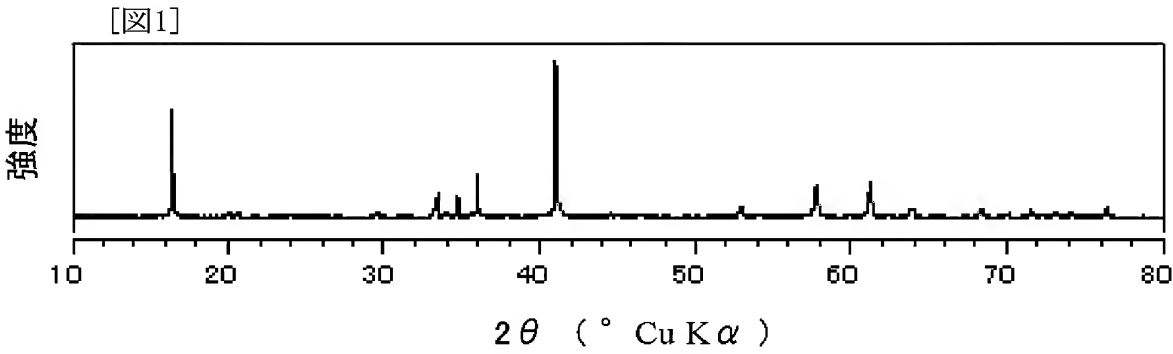
図面の簡単な説明

[0047] [図1]実施例1における粉末X線回折測定結果を示す図。

[図2]実施例1における充放電曲線を示す図。

請求の範囲

- [1] 主に鉄とナトリウムとを含有する複合酸化物であつて、六方晶の結晶構造を有し、かつ該複合酸化物のX線回折分析において、面間隔 2.20 \AA のピークの強度を面間隔 5.36 \AA のピークの強度で除した値が2以下である複合酸化物を含む非水電解質二次電池用正極活物質。
- [2] 複合酸化物が、式 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、Mは3価金属からなる群より選ばれる1種以上の元素であり、 $0 \leq x < 0.5$ である。）で示される化合物である請求項1記載の正極活物質。
- [3] 主にナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する金属化合物混合物を、 400°C 以上 900°C 以下の温度範囲で加熱して、主にナトリウム化合物と鉄化合物とを含有する複合酸化物を製造する方法であつて、温度上昇中の 100°C 未満の温度範囲においては雰囲気の不活性雰囲気として加熱する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。
- [4] 請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を用いて製造される非水電解質ナトリウム二次電池。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-55624 A (TDK Corp.), 27 February, 1996 (27.02.96), Claims 1, 12; Par. Nos. [0027], [0083], [0104] & US 5503930 A1 & EP 672622 A1 & DE 69414235 C	1, 2 2, 4
Y	JP 11-40156 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 February, 1999 (12.02.99), Claim 2; Par. Nos. [0005], [0012] (Family: none)	2, 4
A	JP 2001-283852 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Full text (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2005 (15.04.05)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006117

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-133249 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 12 May, 2000 (12.05.00), Full text (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-55624 A (ティーディーケー株式会社) 1996.02.	1, 2
Y	27, 請求項1、請求項12、【0027】、【0083】、【0104】 & US 5503930 A1 & EP 672622 A1 & DE 69414235 C	2, 4
Y	JP 11-40156 A (三洋電機株式会社) 1999.02.12, 請求項2、【0005】、【0012】 (ファミリーなし)	2, 4
A	JP 2001-283852 A (日本電池株式会社) 2001.10.	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	12, 全文, (ファミリーなし) JP 2000-133249 A (昭和電工株式会社) 2000.05. 12, 全文, (ファミリーなし)	3